1949 o

Zur Kenntnis des Xanthins und Guanins.

INAUGURAL-DISSERTATION
verfasst und der
Hohen philosophischen Fakultät
der
kgl. bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt am 1. Juni 1904

von
Benno Ach
aus Ermershausen.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Würzburg.
C. J. Beckers Universitäts-Buchdruckerei.
1904.

Meiner lieben Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg auf Veranlassung des

Herrn Professor Dr. *J. Tafel*

ausgeführt.

Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *J. Tafel* für den mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährten Beistand aufrichtig zu danken.

Einleitung.

Nachstehende Abhandlung beschäftigt sich mit der Reduktion von Xanthin und Guanin, zweier natürlich vorkommender Alcaloide, die neben Hypoxanthin und Adenin, die sogenannten Nucleïnbasen bilden.

Bevor ich auf den speziellen Teil der Arbeit eingehe, soll hier ein kurzer Ueberblick über die Geschichte und die bisherigen Untersuchungen dieser Basen gegeben werden.

Das Xanthin wurde 1817 von *Alex Marcet* aus einem Blasenstein isoliert und damals Xanticoxyd genannt [1]).

Wöhler und *Liebig* [2]) ermittelten seine Zusammensetzung, welche von derjenigen der Harnsäure durch den Mindergehalt von einem Sauerstoffatom verschieden ist und nannten es deshalb Harnoxyd. Ihre Vermutung, dass dasselbe auch im Harn enthalten, ist erst in viel späterer Zeit bestätigt worden.

---

[1]) An essay on the chemical history and medical treatments of calcal desorders, London 1817.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 26 340 [1838].

Als Produkt normaler Lebenstätigkeit wurde das Xanthin zuerst von *Scherer*[1]) erkannt, welcher es im Muskelfleisch und in der Pankreasdrüse, im Harn und Gehirn etc. nachwies und jetzt wissen wir, dass diese Base in der organischen Natur ausserordentlich verbreitet ist. *Strecker,* der zuerst die Synthese des Xanthins aus Guanin mit salpetriger Säure betätigte[2]), versuchte den Nachweis[3]), dass Xanthin als ein Reduktionsprodukt der Harnsäure zu betrachten sei, aber seine damalige Angabe, dass die Harnsäure durch Natriumamalgam in Xanthin verwandelt werde, hat sich nach *Emil Fischer*[4]) nicht bestätigt.

Erst diesem Forscher gelang es, den direkten Beweis der Zusammengehörigkeit der Harnsäure- und der Xanthingruppe zu liefern, indem er durch Umwandlung der Harnsäure zum Trichlorpurin und durch Reduktion des letzteren zum Xanthin gelangte und so beide als Abkömmlinge des Purins erkannte[5]). Schon lange zuvor[6]) hatte er das Xanthin in Alloxan und Harnstoff gespalten und durch Methylierung seine Homologie mit dem Theobromin und Caffein nachgewiesen.

Ueber eine etwaige Reduktion des Xanthins ist in der Literatur nichts zu finden; nur *Kossel* erwähnt in der Zeitschrift für physiologische Chemie

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 112; 257 [1859].
[2]) Ann. Chem. Pharm. 108; 141 [1858].
[3]) Ann. Chem. Pharm. 131; 119 [1864].
[4]) Berichte 17; 329 [1884]
[5]) Ber. 30, 2232 (1897) und 31, 2562 (1898)
[6]) Liebigs Ann. d. Chem. 215; 310 (1882).

(Band 6 S. 428), gelegentlich seiner Versuche, das Hypoxanthin durch Oxydation in Xanthin und umgekehrt das Xanthin durch Reduktion in Hypoxanthin zu verwandeln, „Xanthin, mit Salpetersäure öfters zur Trockne verdampft, und mit Natriumamalgam behandelt, büsst die Fähigkeit nicht ein, in der bekannten Weise gegen Salpetersäure und Kali zu reagieren. Auch Versuche, in denen statt des Natriumamalgams ein schwächeres Reduktionsmittel, das Eisenoxydul, angewandt wurde, führte zu keinem anderen Resultate."

Das Guanin wurde im Jahre 1844 von *Bodo Unger* im Guano aufgefundeu, allein zu Anfang nicht für einen besonderen Körper gehalten, sondern unter dem Namen Xanthin in *Poggendorf's* Annalen[1]) beschrieben. Erst später überzeugte sich *Unger* von der Verschiedenheit beider Substanzen[2]). Das Guanin ist im Tierreich ebenso verbeitet wie das Xanthin; auch in einigen Pflanzen wie in den Knospen der Platanen wurde Guanin nachgewiesen; endlich ist es ein regelmässiger Bestandteil aller pflanzlichen und tierischen Zellen, welche in lebhafter Teilung begriffen sind.

Die wichtigsten bisherigen Untersuchungen über das Guanin verdanken wir *A. Strecker*, wie die Ueberführung des Guanins in Xanthin[3]) durch salpetrige Säure und ihre Verwandlung in Guanidin[4]) durch Chlor und Wasser. *C. Neubauer* und *Kerner*

---

[1]) Band 65. S. 222. (1845).
[2]) Ann. d. Chem. 58, 18 u. 20. 59, 58.
[3]) Ann. d. Chem. 108; 141. (1858).
[4]) Ann. d. Chem. 118; 151. (1861).

befassten sich mit der näheren Untersuchung der Metallverbindungen des Guanins und der Einwirkung von Salpetersäure auf das Guanin[1]). *Kerner* beschreibt dann etwas später die Oxydation des Guanins[2]) mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung, wobei er zu einem Oxyguanin gelangte; bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure erhielt er das jodwasserstoffsaure Salz.

Synthetisch wurde Guanin erst in neuester Zeit von *Emil Fischer*[3]) und von *Traube*[4]) aus Cyanessigsäure dargestellt, ersterem Forscher gelang auch die Aufklärung der Konstitution des Guanins.

Auch über die Reduktion des Guanins konnte in der Literatur mit Ausnahme obigen Versuches von *Kerner* nichts gefunden werden.

Nachdem nun Herr Professor *Julius Tafel* durch sein Verfahren der elektrolytischen Reduktion schwer reduzierbarer Substanzen[5]) von den methylierten Xanthinen, dem Caffein, Theobromin und Heteroxanthin zu der neuen Klasse der Desoxy- oder Dihydropurine gelangt war, war es interessant, seine Methode auch auf das Xanthin und Guanin auszudehnen, die ja die einfachsten Repräsentanten der sog. Xanthinbasen darstellen.

Denn abgesehen von der Wichtigkeit, die die beiden Basen in physiologischer Beziehung bean-

---

[1]) Ann. d. Chem. 101; 318.

[2]) Ann. d. Chem. 103; (1857)

[3]) Ber. 30, 2251 (1897).

[4]) Ber. 33; 1371. (1900).

[5]) Ber. 33, 2209 (1900) u. Ztschr. f. physik. Chem. 34, 2. S. 187—228.

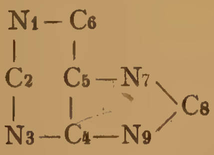
spruchen, war zu erwarten, dass man durch Oxydation der gewonnenen Dihydropurine zu dem 2-Amino- und 2-Oxypurin gelangt, auf die sich die *Emil Fischer*'schen Arbeiten über die Purine[1]) noch nicht erstreckt hatten.

Und in der Tat zeigen auch nachstehende Untersuchungen, dass sich die Erwartungen vollauf erfüllt haben, wenn auch bei der Darstellung des 2-Oxypurins und des 2-Aminopurins sich anfangs erhebliche Schwierigkeiten boten.

I.

Reduktion des Xanthins.

Wie wir schon oben gesehen haben, gehört das Xanthin seiner chemischen Natur nach zur Harnsäuregruppe und ist nach den neuesten Untersuchungen *Emil Fischers*[2]) als ein Dioxypurin zu betrachten, d. h. als ein Produkt, das mit der Harnsäure das Kohlenstoff-Stickstoff-Skelett den sog. Purinkern

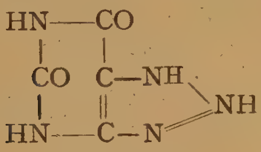


gemeinsam hat.

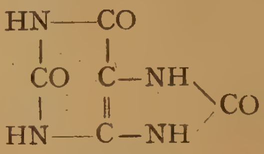
---

[1]) Ber. 32, 435—504 (1899).
[2]) Ber. 30, 2232; (1897). 31, 2562; (1898).

Emil Fischer bewies nach langwierigen Untersuchungen[1]) für das Xanthin die Formel (I), während der Harnsäure die Formel (II) zukommt.

I. 

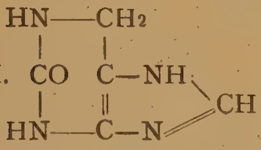
Xanthin

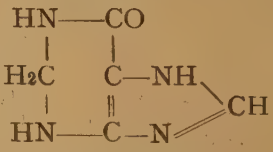
II. 

Harnsäure

Das Xanthin lässt sich nun gleichwie die methylierten Xanthine, das Caffein[2]), das Theobromin[3]) und das Heteroxanthin[4]) in schwefelsaurer Lösung nach obengenanntem Verfahren des Herrn Professor *Julius Tafel*[5]) bei Anwendung von Bleikathoden elektrolytisch reduzieren.

Es entsteht ein sauerstoffärmerer Körper, der an Stelle der Carbonilgruppe in 6-Stellung eine Methylengruppe aufweist und der nach dem Vorgehen von *Julius Tafel* Desoxyxanthin genannt wurde; es war auch die Möglichkeit gegeben, dass der Sauerstoff der Carbonyl-Gruppe in 2-Stellung reduziert wird, man hätte also zwischen den Formeln

III. 

und IV. 

2-oxy-1.6 dihydro-Purin

6-oxy-1.2dihydro-Purin

1) Liebig's Ann. Chem. 215, 310, 311; Ber. 31, 2563; (1898)

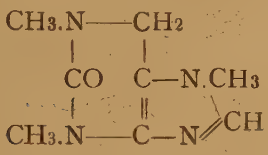
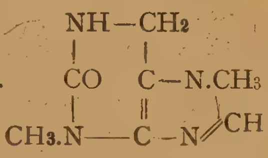
2) Ber. 32, 68 u. 3206 (1899).

3) Ber. 32, 3194.

4) Ber. 33, 3369 (1900).

5) Ber. 33, 1371 (1900).

zu wählen; aber nach dem Verhalten des Caffeïns, Theobromins und Heteroxanthins, welche als Homologe des Xanthins aufzufassen sind, darf die Reduktion in 6-Stellung angenommen werden, da solches *J. Tafel*[1]) für diese Homologen-Basen klar erwiesen hat. Es ist also von vornherein kaum zulässig für das Desoxyxanthin eine andere Konstitution anzunehmen, wie für das Desoxy-Caffeïn (V) und Desoxy-Theobromin (VI), denen die Formeln:

V.  VI. 

zukommen.

Ausserdem wurde aus dem Desoxy-Xanthin nach der Oxydation eine Silberverbindung gewonnen, die auch aus dem 2-Oxypurin erhalten wurde, das aus 2-Aminopurin mit salpetriger Säure dargestellt war.

Für das Desoxyxanthin ist also die Formel (III) anzunehmen.

Die Reduktion verlief nur nach dieser einen Richtung, in dem als einziges krystallisiertes Produkt ein Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_5H_6N_4O$, eben das schon oben beschriebene Desoxyxanthin (III) in reichlicher (bis zu 70 p. Ct. der theoretisch möglichen) Menge gewonnen wurde und zwar wurden bei der Reduktion zu einem Molekül Base 4 Wasserstoffatome verbraucht, was durch folgende Gleichung veranschaulicht wird:

---

[1]) Ber. 33, 1371 (1900)

$$C_5H_4N_4O_2 + 4\,H = C_5H_6N_4O + H_2O$$

Xanthin Desoxyxanthin

Das Desoxyxanthin steht in seinen Eigenschaften im gleichen Verhältnis zum Xanthin selbst, wie die bisher bekannten methylierten Desoxy-Xanthine zu ihren Stammsubstanzen.

Es ist wesentlich leichter löslich in Wasser als Xanthin und weit stärker basisch als dasselbe, so dass es mit Säuren krystallisierte Salze bildet.

Zugleich hat es aber saure Eigenschaften, wie sie sich auch beim 3-Methyldesoxyxanthin[1]) nicht aber beim 7-Methylderivat, zeigten; andererseits stimmt das Desoxyxanthin mit seinem 7-Methylderivat überein in der grossen Unbeständigkeit gegen warme Mineralsäuren.

Nach diesen Analogien im allgemeinen Verhalten zwischen dem Desoxyxanthin und den methylierten Körpern kann es kaum zweifelhaft erscheinen, dass es als 2-Oxy-1.6-dihydropurin (III) anzusehen sei, da speziell für das Desoxyheteroxanthin[1]) die Auffassung als 7-Methyl-2-oxy-1.6-dihydropurin nachgewiesen ist.

Nach den bei den methylierten Desoxyxanthinen gemachten Erfahrungen war zu erwarten, dass man vom Desoxyxanthin selbst durch Oxydation zum 2-Oxypurin werde gelangen können, und tatsächlich konnte aus ihm eine Silbernitratverbindung hergestellt werden, welche auch aus dem 2-Oxypurin erhalten wird, aber die Reindarstellung des 2-Oxy-

---

[1]) Ber. 33, 3369 (1900).

purins aus den Oxydationsprodukten des Körpers hat mich auf solche Schwierigkeiten geführt, dass ich die Reaktion nicht weiter verfolgt habe, nachdem es mir gelungen war, das bisher unbekannte 2-Oxypurin aus dem 2-Aminopurin [1]) durch salpetrige Säure in bequemer Weise herzustellen.

---

[1]) Vergleiche Reduktion des Guanins.

Experimenteller Teil.

Desoxyxanthin. $C_5H_6N_4O$.

Zur Reduktion des Xanthins[1]) habe ich 75prozentige Schwefelsäure verwendet, weil sich das Präparat in einer verdünnteren Schwefelsäure wohl auflöst, aber beim Erkalten wieder auskrystallisiert. Andererseits ist es notwendig die Reduktion bei ganz niederer Temperatur durchzuführen, weil das Desoxyxanthin gegen warme Schwefelsäure ausserordentlich empfindlich ist. Ich habe daher die Temperatur nicht über 12^0 steigen lassen, wozu bei Versuchen mit grösseren Mengen Kathode und Anode durch fliessende Salzlösung von -5^0 gekühlt wurde. Bei kleineren Mengen genügte starke Kältemischung, die stündlich erneuert wurde.

Bei zwei Versuchen im geschlossenen Apparat[2]) unter Verwendung von präparierten Bleikathoden bei einer Anfangskonzentration von 100 g im Liter,

---

[1]) Das Präparat war nach Fischer's verbesserter Vorschrift aus Guanin mit salpetriger Säure dargestellt werden.

[2]) Die nähere Beschreibung der ganzen Versuchsanordnung in geschlossenen und offenen Apparaten findet sich in der bereits citierten Abhandlung Ber. 33. 2209.

120 Ampère Stromkonzentration und einer Kathode von 1000 qcm pro Liter wurde nahezu das gleiche Resultat erzielt. Bei dem einen Versuch wurden 2 g, bei dem anderen 5 g Substanz verwendet. Die anfängliche Stromausbeute betrug ungefähr 43 %, die Versuchsdauer 4 Stunden und der Wasserstoffverbrauch auf 10 g Substanz berechnet ergab 2768 und 2945 ccm, während die Gleichung $C_5H_4N_4O_2 + 4\,H = C_5H_6N_4O + H_2O$ 2938 ccm verlangt. Nachstehende Tabelle gibt eine vergleichende Uebersicht über den Verlauf der Reduktion:

Tabelle I.

Reduktion von Xanthin.

Substanzmenge	2 g	5 g	
Lösungsmittel Schwefelsäure in %	75 zu 20 ccm	75 zu 50 ccm	
Anodenflüssigkeit Schwefelsäure in %	60	60	
Stromstärke in Ampère	2,4	6	
Versuchsdauer	3h 35[1]	3h 20[1]	
Temperatur der Zelle	zu Beginn 12^0 später $8-9^0$	$6-13^0$	mit Kältemischung gekühlt
Kathodenfläche in qcm	20	50	
Stromdichte Ampére pro 100 qcm	12	12	
Wasserstoffverbrauch auf 10 gr. in ccm bei 0^0 und 760 mm.			
a.) berechnet	2938 ccm	2938 ccm	
b.) gefunden	2945 ccm	2768 ccm	

Wird die Reduktionsflüssigkeit in ähnlicher Weise verarbeitet, wie dies für die Gewinnung von Puron aus Harnsäure von *J. Tafel*[1]) beschrieben worden ist, so ist eine starke Färbung der anfangs farblosen Lösung, auch wenn man bei niederer Temperatur arbeitet, nicht auszuschliessen, und die resultierende Krystallmasse lässt sich nur unter grossen Verlusten farblos erhalten. Es ist daher vorteilhafter, die in ein Gemenge von Eis und Wasser eingegossene Reduktionsflüssigkeit direkt unter guter Kühlung mit konzentriertem Ammoniak zu neutralisieren, wobei das Desoxyxanthin zum grössten Teil in fast farblosen Nädelchen ausfällt. Sie wurden aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert und farblos erhalten. Die Ausbeute betrug 12,5 g Desoxyxanthin, bei Anwendung von 20 g reinen Xanthins.

Die erhaltenen Krystalle hatten nach den nachstehenden Analysen die Zusammensetzung

$$C_5H_6N_4O + H_2O$$

und verlieren ihr Krystallwasser bei 107°.

Analyse:

0,4923 g Substanz (zwischen Papier getrocknet) verloren: 0,0580 g H_2O 0,4966 g Substanz (zwischen Papier getrocknet) verloren: 0,0581 g H_2O bei 107°

für $C_5H_6N_4O + H_2O$:

berechnet H_2O: 11,53 %

gefunden H_2O: 11,78 % und 11,69 %.

Ber. 34; 266 (1901).

0,1653 g Substanz (bei 107° getrocknet) gaben bei der Verbrennung: 0,2635 g CO_2, 0,0651 g H_2O.
0,075 g Substanz (bei 107° getrocknet) gaben bei der Stickstoffbestimmung: 26,6 ccm N (17°, 752 mm.)

für $C_5H_6N_4O$:

berechnet C: 43,47 % H 4,35 % N 40,58 %
gefunden C: 43,47 % H 4,37 % N 40,71 %

Das wasserfreie Desoxyxanthin färbt sich beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen über 250° allmählich braun und zersetzt sich, ohne zu schmelzen. In Alkohol ist es nur schwer löslich (bei Siedehitze etwa in 245 Teilen).

Ein eigentümliches Verhalten zeigt der Körper gegen Wasser. Er löst sich in 7—10 Teilen kochenden Wassers auf. Die abgekühlte Lösung zeigt grosse Neigung zur Uebersättigung. Wird sie nach dem Erkalten durch Reiben mit dem Glasstab zur Krystallisation angeregt, so fällt ein körniges Krystallpulver (zumeist Würfel mit abgestumpften Kanten) nieder, welches aus wasserfreiem Desoxyxanthin besteht.

0,1166 g Subst.: 40,6 ccm N (18°, 757 mm)

für $C_5H_6ON_4$:

berechnet N 40,58 %
gefunden N 40,04 %

Wird aber dieses Krystallpulver mit Wasser bei 25° stehen gelassen, so geht es innerhalb einiger Tage in nadelförmige Kryställchen über, d. h. das Desoxyxanthin nimmt langsam Krystallwasser auf.

Rascher erreicht man den gleichen Effekt, wenn man beim Umkrystallisieren des wasserfreien Desoxyxanthins aus kochendem Wasser etwas Ammoniak zufügt, oder wenn der Körper in verdünnten Mineralsäuren oder in Alkali gelöst und durch Ammoniak oder Kohlensäure wieder gefällt wird. Es krystallisieren dann feine, meist sternförmig oder büschelförmig zusammengelagerte Nädelchen.

Reaktionen:

Die wässerige Lösung des Desoxyxanthins liefert mit Quecksilberchlorid einen amorphen, weissen, flockigen Niederschlag, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in verdünnter Salzsäure. Aus letzterer Lösung fallen nach einiger Zeit zu Drusen vereinigte Nadeln nieder.

Silbernitrat erzeugt in sehr verdünnter Lösung einen sehr fein krystallinischen Niederschlag, der sich beim Kochen bräunt. Wird nach kurzem Kochen mit überschüssigem Silbernitrat konzentrierte Salpetersäure tropfenweise zugesetzt, bis der braune Niederschlag sich aufgelöst hat, so beginnt sehr rasch aus der schwach gelblich gefärbten, Gas entwikkelnden Flüssigkeit ein krystallinischer, fast farbloser Niederschlag (mikroskopische, sternförmig gruppierte Nädelchen) sich abzuscheiden, welcher sich auch beim Kochen nicht mehr auflöst. Wenn die ursprüngliche Desoxyxanthin-Lösung konzentrierter ist, tritt auf Zusatz von Salpetersäure nicht mehr völlige Lösung ein, sondern es bleibt ein mehr oder weniger gelb gefärbter, in diesem Falle dann nicht deutlich krystallinischer Körper, zurück. Das Desoxyxanthin verhält

sich also in dieser Beziehung ganz ähnlich dem Desoxyheteroxanthin[1]). Die ausfallende Silberverbindung gehört wohl dem 2-Oxypurin an. In der Tat lässt sich eine Silberverbindung des Letzteren[2]) in ganz ähnlichen, sternförmig vereinigten Nädelchen erhalten, wenn man das 2-Oxypurin in viel heisser 50prozentiger Salpetersäure löst und dann eine heisse Lösung von Silbernitrat zugibt.

Phosphorwolframsäure erzeugt langsam einen farblosen Niederschlag, welcher unter dem Mikroskop sich als aus erstarrten Tröpfchen gebildet erweist. Er löst sich beim Erwärmen leicht auf und kommt beim Erkalten in derselben Form wieder heraus. Zusatz von Salpetersäure vermehrt den Niederschlag beträchtlich und färbt ihn rötlich. Beim Erwärmen mit überschüssiger Salpetersäure tritt unter Gasentwickelung Lösung ein, und beim Erkalten scheidet sich wieder ein farbloser Niederschlag ab.

Phosphormolybdänsäure: flockiger, nicht krystallinischer, gelber Niederschlag, der beim Erwärmen sich grün färbt.

Kupfersulfat erzeugt bei vorsichtigem Zusatz einen schwach gefärbten, gelatinösen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels löst. Beim Kochen dieser Lösung scheidet sich ein schmutzig gelber bis brauner Niederschlag aus.

Basicität und Acidität des Desoxyxanthins.

Die wässerige Lösung des Desoxyxanthins zeigt auf Lakmus eine eben noch erkennbare, alkalische

---

[1]) Berichte 33, 3375 (1900).

[2]) Vergl. die nachfolgende Abhandlung.

Reaktion. Es löst sich dementsprechend in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure leicht unter Bildung von Salzen und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak in krystallwasserhaltigem Zustand wieder gefällt. Schon bei gelindem Erwärmen beginnt aber in einer solchen Lösung kräftige Kohlensäure-Entwickelung, also tiefgreifende Zersetzung. Das gleiche Verhalten zeigt das Desoxyheteroxanthin (7-Methyldesoxyxanthin)[1], während die sauren Lösungen von 3-Methyldesoxyxanthin und Desoxytheobromin wärmebeständig sind. Die Produkte jener Zersetzung wurden bisher nicht näher untersucht.

Das Desoxyxanthin hat auch schwach saure Eigenschaften. Es löst sich sowohl in Natronlauge und Barytwasser als in überschüssiger Sodalösung, wird aber durch überschüssige Kohlensäure wieder ausgefällt; dabei krystallisiert es wieder in Nädelchen, während beim Ansäuern mit Essigsäure eine gelatine Masse erhalten wird. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft rasch dunkel, scheinen jedoch gegen Wärme recht beständig zu sein.

Salze des Desoxyxanthins.

Desoxyxanthinsulfat fällt in feinen, farblosen Nädelchen aus, wenn der Körper in verdünnter Schwefelsäure gelöst und Alkohol zugegeben wird.

Desoxyxanthinnitrat fällt auch aus ziemlich verdünnter, wässriger Lösung des Desoxyxanthins auf Zusatz von reiner Salpetersäure als schweres körniges Krystallpulver aus, welches sich in diesem

[1]) Berichte 33, 3369 (1900).

Fall unter dem Miskroskop als aus kurzen, hübsch ausgebildeten, vielfach verwachsenen Prismen mit schiefen Endflächen bestehend erweist, während es, aus konzentrierten Lösungen gefällt, keine deutlich ausgebildeten Formen zeigt. Das Salz kann bei Gegenwart überschüssiger Salpetersäure durch vorsichtiges Erwärmen gelöst und umkrystallisiert werden, doch tritt dabei leicht Gasentwickelung und Zersetzung ein, wonach dann beim Erkalten nichts mehr krystallisiert.

Desoxyxanthinpikrat fällt in feinen, gelben, krystallwasserfreien Nädelchen aus, wenn man die warme Desoxyxanthinlösung mit warmer überschüssiger Pikrinsäurelösung versetzt.

0,1125 g Substanz: 27,2 ccm (27°, 752 mm) N
für $C_5H_6ON_4.C_6H_3O_7N_3$.
Berechnet N 26,70 %
Gefunden N 26,40 %

Das Salz löst sich erst in etwa 160 Teilen kochenden Wassers auf, scheint sich dabei aber zum Teil zu zersetzen, so dass es beim Erkalten nicht mehr gut krystallisiert.

Verhalten des Desoxyxanthins gegen Oxydationsmittel.

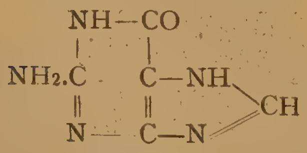
Eine wässrige Lösung des Desoxyxanthins entfärbt Kaliumpermanganatlösung sofort und scheidet aus ammoniakalischer Silberlösung schon in der Kälte Silber ab. Eine Lösung in 20 Teilen Eisessig, welche sich durch Verreiben in der Kälte herstellen lässt, nimmt Bleisuperoxyd unter deutlicher Erwärmung auf, und scheidet dabei

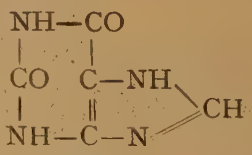
eine schmutzig braune, amorphe Substanz ab. Brom wird von der gleichen Lösung sofort gebunden ohne dass ein Niederschlag entsteht. Aether fällt dann einen harzigen, bromhaltigen Körper.

II.

Reduktion des Guanins.

Die chemische Zusammensetzung des Guanins, dessen Geschichte schon früher besprochen wurde, wurde ebenfalls von *Emil Fischer*[1]) ermittelt, der auch die erste Synthese[2]) aus Dichlorhypoxanthin ausführte, nachdem schon früher die Umwandlung des Guanins in Xanthin vermittelst der salpetrigen Säure von *Strecker*[3]) vollzogen war. Die Struktur folgt einerseits aus den Beziehungen zum Xanthin und andererseits aus der Bildung von Guanidin[4]) bei der Spaltung mit Chlor in salzsaurer Lösung. Das Guanin ist demnach anzusehen als ein Xanthin (II), bei dem der Sauerstoff in 2-Stellung durch die Amidgruppe ersetzt ist, nach seinen Beziehungen zum Purin als 2-Amino- 6-Oxypurin. (I).

I. 
Guanin

II. 
Xanthin.

[1]) Ber. 32, 480; (1899).
[2]) Ber. 30, 2251; (1897).
[3]) Ann. d. Chem. 108, 141; (1858).
[4]) Ann. d. Chem. 118, 151; (1861).

Durch den Eintritt der Amingruppe ist auch die stärkere basische Natur des Guanins dokumentiert.

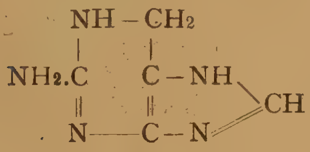
Gleich dem Xanthin lässt sich auch das Guanin in schwefelsaurer Lösung in glatter Weise elektrolytisch reduzieren und zwar entsteht als einzig fassbares Produkt ein sauerstofffreier Körper der Zusammensetzung $C_5H_7N_5$ nach der Gleichung:

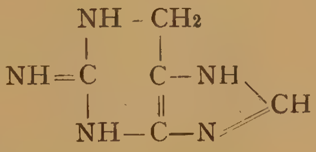
$$C_5H_5N_5O + 4\ H = C_5H_7N_5 + H_2O.$$

Der Körper wurde Desoxyguanin genannt.

Es wurden also auch hier wie beim Xanthin 4 Atome Wasserstoff auf ein Molekül Guanin zur Reduktion verbraucht.

Da das Guanin (I) nur ein Sauerstoffatom, und zwar in 6-Stellung hat, so kann für das Desoxyguanin wohl kaum eine andere Formel als III angenommen werden, abgesehen von der gleichberechtigten tautomeren Formel IV.

III. 

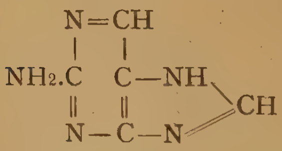
IV. 

2-Amino-1.6-dihydropurin.

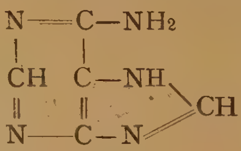
Es mag dies als weiterer Analogiebeweis dienen, dass in den Xanthinen tatsächlich der Sauerstoff der 6-Stellung reduziert wird, da die Formel III, der des Desoxyxanthins, Desoxycaffeins und Desoxytheobromins vollständig entspricht.

Das Desoxyguanin ist in Wasser viel leichter löslich als das Guanin, auch ist es eine starke, alkalisch reagierende, aus der Luft Kohlensäure anziehende Base, welche neutral reagierende Salze mit einem Aequivalent und sauer reagierende mit zwei Aequivalenten Mineralsäure bildet.

Im Gegensatz zum Desoxyxanthin sind die minéralsauren Lösungen des Desoxyguanins gegen Wärme sehr beständig; dagegen teilt diese Base mit dem Desoxyxanthin die grosse Oxydierbarkeit, und analog dem Uebergang der methylierten Desoxyxanthine in methylierte 2-Oxypurine[1]), lässt sich die Oxydation des Desoxyguanins so leiten, dass nur ein Sauerstoffatom pro Molekül in Reaktion tritt, indem 2 Wasserstoffatome aus dem Molekül abgespalten werden, wobei ein Isomeres des Adenins[2]) $C_5H_5N_5$ (VI.) entsteht, welches zweifellos als das bisher unbekannte 2-Aminopurin (V) anzusprechen ist.

V. 

2-Aminopurin

VI. 

6-Aminopurin
(Adenin)

Die Oxydation verläuft nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Desoxyguanin}}{C_5H_7N_5} + O = \underset{\text{2-Aminopurin}}{C_5H_5N_5} + H_2O$$

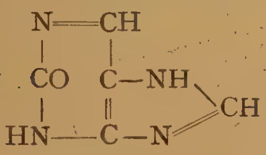
---

[1]) Ber. 32, 3194; (1899). 33, 3369; (1900).
[2]) Kossel, Zeitschr. f. physiolog Chem-, BdX, 248 (1886) u. Bd. XII. S. 241 (1888).

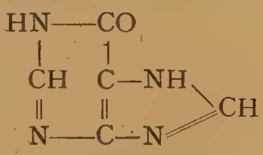
Das 2-Aminopurin bietet in seinem allgemeinen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Adenin [1]; so in der neutralen Reaktion der wässrigen Lösung, in der leichten Löslichkeit in Alkalien und Säuren, bei letzteren unter Bildung von Salzen; auch lässt sich das 2-Aminopurin durch Einwirkung von salpetriger Säure in saurer Lösung nach der Gleichung:

$$C_5H_5N_5 + HNO_2 = C_5H_4N_4O + N_2 + H_2O$$

in ein Isomeres des Hypoxanthins [2], das bisher gleichfalls unbekannte 2-Oxypurin (VII.) überführen, welches seinerseits wieder ganz ähnliche allgemeine Eigenschaften zeigt wie das Hypoxanthin (VIII.) selbst, worauf ich noch später zurückkommen werde.

VII. 

2-Oxypurin

VIII. 

6-Oxypurin
(Hypoxanthin)

Sowohl das 2-Aminopurin, als das 2-Oxypurin lassen sich übrigens durch Krystallwassergehalt, durch leichtere Löslichkeit in Wasser, das erstere auch durch das Ausbleiben der von *Kossel* [3]) für das Adenin beschriebenen Farbenreaktion bei Behandlung mit Zink und Salzsäure, leicht von den genannten Isomeren unterscheiden.

---

[1]) l. c.
[2]) Strecker, Ann. d. Chem. 108, 131.
[3]) Siehe die bereits citierten Abhandlungen: Zeitschr. f. physiolog. Chem. Bd. X 248 u. Bd. XII. 241.

Ebenso zeigt das 2-Oxypurin in seinem Krystallwassergehalt eine prägnante Verschiedenheit von dem 8-Oxypurin, welches *Emil Fischer* und *Lorenz Ach*[1]) aus Oxydichlorpurin dargestellt haben.

Besonders wichtig mag erscheinen, dass auch beim 2-Aminopurin gelungen ist, die Aminogruppe mittelst salpetriger Säure glatt zu entfernen. Es entstand dabei, wie schon oben angegeben, das 2-Oxypurin, dessen Silberverbindung sich schon bei der Oxydation des Desoxyxanthins mittelst Silbernitrat gebildet hatte.

Durch diese Reaktion wurde Guanin, Xanthin und die 4 neuen Körper, Desoxyguanin, Desoxyxanthin, 2-Aminopurin und 2-Oxypurin genetisch verbunden, was durch folgendes Schema erläutert wird:

Guanin	→	Xanthin
↓		↓
Desoxyguanin		Desoxyxanthin
↓		↓
2-Aminopurin	→	2-Oxypurin

Die direkte Umwandlung des Desoxyguanins in das Desoxyxanthin ist mir nicht gelungen.

Mit der in dieser Arbeit beschriebenen Auffindung des 2-Oxypurins ist jetzt die Reihe der aus der *Emil Fischer*'schen Purin-Formel möglichen Oxypurine geschlossen, während nach der Herstellung des 2-Aminopurins von den Aminopurinen nur das 8-Amino-Derivat noch fehlt.

---

[1]) Berichte 30, 2213 (1897).

Experimenteller Teil.

Desoxyguanin.

$C_5H_7N_5$.

(2-Amino-1.6-dihydropurin.)

Das Guanin löst sich weder in 50- noch in 60-prozentiger kalter Schwefelsäure zur Konzentration 100 glatt auf, wohl aber in beiden beim Erwärmen. Aus der 50 prozentigen Säure scheidet sich jedoch beim Erkalten leicht Sulfat ab, was den Verlauf der Reduktion empfindlich stört. Ich habe deshalb vorgezogen, bei den Reduktionen 60 % ige Säure zu verwenden.

Die Versuchsanordnung der Reduktion war nach Herrn Professor *Tafels* Methode [1]) die gleiche wie beim Xanthin. Es wurde anfangs mit dem geschlossenen Apparat und später bei grösseren Mengen im offenen Apparate gearbeitet. Bei 5 Versuchen im geschlossenen Apparat und bei Anwendung von 60 %iger Schwefelsäure als Lösungsmittel und Substanzmengen von 2 und 5 g wurde annähernd das-

---

[1]) Berichte 33, 2216: (1900) u. Zeitschrift für physikalische Chemie XXXIV, 2. S. 202.

selbe Ergebnis gefunden, nämlich eine anfängliche Stromausbeute von 65—70 %, eine Versuchsdauer von $2^1/_2$—3 Stunden und einen Wasserstoffverbrauch pro 10 g Substanz von

2810, 2920, 2890, 2815 und 2895 ccm,

während sich für die Reaktion:

$$C_5H_5N_5O + 4\ H = C_5H_7N_5 + H_2O$$

2959 ccm berechnen. Bei Anwendung von 50 % Schwefelsäure wurden nur 1750 ccm gemessen.

Bei obigen Versuchen waren präparierte Bleikathoden verwendet worden bei einer Anfangskonzentration von 100 g im Liter, bei 120 Ampère Stromkonzentration und bei einer Kathodenfläche von 10 qdm pro Liter. Die Temperatur war durch Eiskühlung zwischen 12 und 22° C. gehalten worden.

Nachstehende Tabelle giebt über den Vergleich der Reduktionen noch näheren Aufschluss.

Tabelle II.

Reduktion von Guanin im geschlossenen Apparat.

Substanzmenge in g	2	2	5	5	5	5	
Lösungsmittel Schwefelsäure in %	50	60	60	60	60	60	
Anodenflüssigkeit Schwefelsäure in %	50	60	60	60	60	60	
Stromstärke in Ampère	2,4	2,4	6	6	6	6	
Versuchsdauer in Stunden	2h50'	2h43'	2h40'	2h40'	2h40'	2h40'	
Temperatur der Zelle	18—21°	17—22°	18—25°	12—18°*	18—24°	17—23°	* mit Eis gekühlt
Kathodenfläche in qcm	20	20	50	50	50	50	

Stromdichte Ampère pro 100 qcm	12	12	12	12	12	12
Anfänglicher Nutzeffekt in %	70	68	71	59	62	64
Wasserstoffverbrauch auf 10 gr in ccm.						
a) berechnet	2959	2959	2959	2959	2959	2959
b) gefunden.	1750	2810	2890	2815	2920	2895

Die Produkte der Reduktion sind beim Guanin sehr viel weniger empfindlich als beim Xanthin und bei den Harnsäuren [1]; immerhin war die Reinheit derselben, wenn bei höherer Temperatur reduziert wurde, etwas beeinträchtigt.

Reduktion im offenen Apparat.

Bei der Reduktion von grösseren Mengen der Substanz [2]) wurde als Kathode ein offener Literbecher von reinem Blei verwendet, der ¾ Stunden bei 12,5 Ampère präpariert, dann mit heissem Wasser und Alkohol gewaschen war. Zur Anode wurde ein hohler Bleicylinder benützt, durch den ein Strom Eiswasser ging; Anode und Kathode waren durch eine hohe offene Tonzelle getrennt. Zur Kühlung stand die Becherkathode in einem eigens konstruierten Blechgefäss mit Zu- und Ablauf von stark

---

[1]) Berichte 34, 258 u. 279 (1901).

[2]) Sowohl das Guanin, das in grösseren Mengen auch zur Darstellung des Xanthins verwendet wurde, als auch das Adenin, wurde mir von Herrn Prof. Tafel gütigst zur Verfügung gestellt.

fliessendem Wasserleitungswasser, das genügte, um die Temperatur auch bei einem Strom von 50 Ampère konstant auf 15 bis 20° zu erhalten. Sonst waren die Verhältnisse (Konzentration, Stromdichte etc.) die gleichen wie im geschlossenen Apparate. Die Dauer der Reduktion betrug $2^3/_4$ Stunden. Nach dieser Zeit wurde die farblose Reduktionsflüssigkeit mit etwa der doppelten Menge Wasser verdünnt und zur Entfernung des grössten Teils der freien Schwefelsäure zuerst etwa 12 Stunden in der Kälte, dann unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade mit Baryumkarbonat digeriert; hierauf wurde vom Baryumkarbonat und -Sulfat Niederschlag abgesaugt, mit Barythydratlösung neutralisiert und wieder heiss filtriert.

Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten direkt gelblich gefärbte Krystalle von Desoxyguaninsulfat ab. Durch Eindampfen der Mutterlauge, am besten im Vakuum, werden weitere Mengen dieses Salzes gewonnen.

Die Gesammtausbeute betrug bei sorgfältigem Arbeiten etwa 75% der theoretisch möglichen Menge.

Darstellung der freien Base.

Die Darstellung der freien Base aus diesem Sulfat gelingt in Folge ihrer grossen Löslichkeit und der Zersetzlichkeit ihrer Lösung nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln. Ich habe das Sulfat zunächst in das Acetat (s. unten) übergeführt, dieses in 2 Teilen warmen Wassers suspendiert und dann die auf 1 Aequivalent berechnete Menge einer 20%igen warmen Natronlauge hinzugefügt. Von einigen

ungelöst gebliebenen Kryställchen wurde rasch abfiltriert, beim Erkalten erstarrt dann das Ganze zu einem Brei äusserst kleiner Nädelchen.

Nach einigem Stehen wurde abgesaugt und sorgfältigst mit kleinen Mengen Eiswasser gewaschen. Beim Versuch, die Krystallmasse zwischen Papier an der Luft zu trocknen, färbte sich dieselbe stark braun. Sie nahm aber dann im Vakuum und bei 100° im Wasserstoffstrom nur unwesentlich an Gewicht ab, sodass also die Base wasserfrei krystallisiert. Eine andere Probe wurde direkt zuerst kurze Zeit im Vakuum über Schwefelsäure und Natronkalk und dann bei 110° in einem Strome reinen Wasserstoffs bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei sie sich nicht merklich färbte.

Analyse:

0,1679 g dieser Substanz gaben: 0,2680 g CO_2, 0,0781 g H_2O.

0,0784 g Substanz gaben: 34,7 ccm N (21,8°, 749,5 mm)

0,0611 g Substanz gaben: 27,05 ccm N (21,2°, 746 mm)

für $C_5H_7N_5$

	Berechnet	Gefunden
C	43,80 %	43,53 %
H	5,11 %	5,17 %
N	51,10 %	49,53; 49,43 %

Der etwas zu geringe Stickstoffgehalt der Substanz ist zweifellos darauf zurückzuführen, dass sie während der oben beschriebenen Operationen etwas Kohlensäure aus der Luft angezogen hat. Immerhin scheinen mir diese Zahlen im Zusammenhalt mit den unten angeführten Analysen der Salze für die Zusammensetzung des Körpers beweisend zu sein.

Eigenschaften des Desoxyguanins.

Das Desoxyguanin bildet ein schwach gelblich gefärbtes Krystallpulver, welches, im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, sich gegen 200^0 dunkler färbt und etwa bei 204^0 unter Gasentwickelung und totaler Zersetzung schmilzt. Die Base ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich, schwer dagegen in Alkohol. Die wässrige Lösung reagiert auf Curcuma stark alkalisch.

Sie färbt eine Eisenchloridlösung dunkelbraunrot, erzeugt in ihr aber keine Fällung; aus Kupfersulfatlösung fällt sie einen gelben flockigen Niederschlag, der sich in Ammoniak auch beim Erwärmen nicht auflöst. Mit Salpetersäure liefert die nicht allzu verdünnte Lösung der Base sofort einen farblosen, aus spitzen kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag des Nitrats.

Salze des Desoxyguanins.

Das Desoxyguanin bildet 2 Reihen von Salzen mit 1 und 2 Aequivalenten Mineralsäure. Die ersteren reagieren auf Lakmus neutral, die letzteren auf dieses, wie auf Methylorange, sauer.

Neutrales Desoxyguaninsulfat.

$(C_5H_7N_5)_2H_2SO_4 + H_2O$

Das Rohprodukt der Reduktion des Desoxyguanins (s. oben) wurde unter Zusatz von Tierkohle aus heissem Wasser umkrystallisiert und so in farblosen Krystallen erhalten. Das zwischen Papier getrocknete Salz enthält ein Molekül Krystallwasser und verliert dasselbe im Vakuum sehr langsam, rasch bei 100^0.

Analyse:

0,5689 g Substanz verloren bei 100^0 0,0273 g
0,9967 g Substanz verloren bei 107^0 0,0463 g

für $(C_5H_7N_5)_2H_2SO_4 + H_2O$
Berechnet H_2O 4,62 %
Gefunden H_2O 4,80; 4,64 %

0,2028 g Substanz gaben 0,2382 g CO_2, 0,0843 g H_2O.
0,2095 g Substanz gaben 0,2479 g CO_2; 0,0858 g H_2O
0,1060 g Substanz gaben 35,4 ccm N (19,5⁰, 749 mm)
0,1401 g Substanz gaben 0,0879 g $BaSO_4$.

für $(C_5H_7N_5)_2H_2SO_4$

	Berechnet	Gefunden
C	32,25 %	32,03; 32,27 %
H	4,30 %	4,62; 4,55 %
N	37,63 %	37,73 %
H_2SO_4	26,34 %	26,38 %

Das wasserfreie Sulfat färbt sich beim Erhitzen gegen 255^0 dunkel und schmilzt etwa bei 267^0 unter völliger Zersetzung zusammen. Das wasserhaltige Salz löst sich in 15—16 Teilen kochenden Wassers auf und krystallisiert beim Erkalten in gut ausgebildeten, meist etwas gelblich gefärbten Krystallkörnern. In heissem Alkohol ist das Salz fast unlöslich.

Saures Desoxyguaninsulfat.

$C_5H_7N_5\ H_2SO_4$

Das Salz krystallisiert, wenn das neutrale Sulfat in der berechneten Menge heisser verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, beim Erkalten in meist etwas gelblich gefärbten, wasserfreien Prismen aus.

Analyse:

0,2063 g Substanz gaben 0,2028 g Ba SO_4

für $C_5H_9N_5SO_4$

Berechnet H_2SO_4: 41,70 %

Gefunden H_2SO_4: 41,34 %

Es löst sich in kaltem Wasser weit leichter auf als das neutrale Sulfat. Von kochendem Wasser sind nur etwa 3 Teile zur Lösung nötig. Aus dieser Lösung krystallisiert es in langen prismatischen Nadeln. Aus der kaltgesättigten Lösung wird es durch Alkohol rasch als Krystallpulver ausgefällt. Noch leichter als in Wasser, ist das Salz in verdünnter Schwefelsäure löslich. Diese Lösung in überschüssiger Schwefelsäure bleibt, im Gegensatz zur schwefelsauren Lösung des Desoxyxanthins, auch beim Kochen oder längeren Erhitzen im Wasserbade unverändert.

Neutrales Desoxyguanin-Hydrochlorat.

$C_5H_7N_5.HCl$.

Dasselbe wurde aus dem Sulfat durch Umsetzung mit Chlorbaryum bereitet. Es krystallisiert aus wässriger Lösung ohne Krystallwasser.

Analyse:

0,2880 g Substanz (zwischen Papier getrocknet) gaben 0,2357 g Ag Cl

für $C_5H_8N_5Cl$

Berechnet HCl 21,04 %

Gefunden HCl 21,11 %

Das Salz löst sich in 1,4—1,5 Teilen kochenden Wassers. Bei 0° sind 16,9 Teile zur Lösung erforderlich. Aus der warmen Lösung krystallisiert es

beim Erkalten in farblosen, wohlausgebildeten, plattenförmigen Krystallen mit meist rautenförmigen Flächen. Rasch krystallisiert, erscheint das Salz unter dem Mikroskop in stark doppelbrechenden, an den spitzen Winkeln meist noch abgeschnittenen, rautenförmigen Blättchen mit einem bequem zu messenden spitzen Winkel von 78^0. In heissem Alkohol ist das Salz äusserst schwer löslich; 0,1 g brauchten zur vollständigen Lösung 50,0 g Alkohol.

Reaktionen:

Eine wässrige Lösung des Hydrochlorats liefert mit Quecksilberchlorid sofort einen flockigen feinkrystallinischen Niederschlag, welcher sich in reinem Wasser auch in der Siedehitze nur sehr schwer auflöst.

Kaliumcadmiumjodid giebt direkt keinen Niederschlag, beim Stehen fallen aber wohlausgebildete, farblose Prismen in reichlicher Menge aus.

Quecksilberkaliumjodid fällt sehr rasch dünne, grossenteils büschelförmig vereinigte Nädelchen, die sich beim Erhitzen ziemlich leicht auflösen.

Wismuthkaliumjodid bringt in der Hydrochloratlösung je nach der Menge des Reagenses und der Konzentration der Lösung verschiedene, nicht besonders charakteristische Erscheinungen hervor, sodass auf ihre nähere Beschreibung verzichtet werden kann.

Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure und Nesslers Reagens erzeugen flockige Niederschläge.

Kupferacetat liefert in der Kälte eine grüne Lösung, aus der sich beim Erwärmen ein rostfarbener, schleimiger Niederschlag abscheidet.

Kupfersulfat giebt schon bei einigem Stehen in der Kälte eine gelbliche, flockige Fällung.

Kaliumpermanganatlösung und Bromwasser werden von der Lösung des Hydrochlorats schon in der Kälte sofort entfärbt.

Saures Desoxyguaninhydrochlorat.

Wird die Lösung des sauren Sulfats mit Chlorbaryum umgesetzt und das Salz zur Krystallisation gebracht, so krystallisieren langgestreckte Säulen mit pyramidenförmigen Enden. Der Salzsäuregehalt zeigte sich jedoch zwischen dem für das neutrale und dem für das saure Salz berechneten, so dass also das saure Hydrochlorat nicht vollkommen wasserbeständig zu sein scheint.

Analyse:

0,2297 g (bei 107° getrocknet) gaben 0,2730 g AgCl.

berechnet für $C_5H_7N_5 . 1^1/_2$ HCl = 28,86 % HCl

berechnet für $C_5H_7N_5 .$ 2 HCl = 35,10 % HCl

Gefunden: = 30,44 % HCl

Das Desoxyguaninchloroplatinat fällt in mikroskopischen Nädelchen bei Zusatz von Platinchloridlösung zur Lösung des Hydrochlorats aus; es löst sich schwer in heissem Wasser, kann aber aus demselben nicht ohne Zersetzung umkrystallisiert werden.

Neutrales Desoxyguaninacetat.

$C_5H_7N_5 . C_2H_3O_2$

Aus einer Lösung des neutralen Sulfats in 16 Teilen kochenden Wassers wurde mit einer konzentrierten

heissen Lösung von Baryumacetat die Schwefelsäure eben vollständig ausgefällt. Das Filtrat vom Baryumsulfat wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisiert. Aus der wässrigen Mutterlauge kann durch Alkohol noch weiteres Salz gefällt werden. Die Ausbeute an reinem Salz beträgt etwa $^4/_5$ des angewandten Sulfats.

Analyse:

0,1135 g Substanz (bei 107° getrocknet) gaben:
35,3 ccm N (16,5°; 748 mm.)

für $C_5H_7N_5.C_2H_3O_2$.
Berechnet N 35,71 %
Gefunden N 35,61 %

Das Acetat krystallisiert aus heisser Lösung beim Erkalten wasserfrei. Es beginnt bei etwa 217° sich dunkel zu färben, und schmilzt unter Aufblähen bei etwa 222°. Es löst sich schon in weniger als gleichen Teilen kochenden Wassers und krystallisiert beim Erkalten in Säulen oder Platten. Seine wässrige Lösung färbt sich an der Luft, insbesondere beim Erwärmen, rasch braun.

Geht man bei der Darstellung des Acetats vom sauren Sulfat aus, so krystallisiert ein Salz, welches bei 100° Essigsäure abgiebt, und dann der Formel $C_5H_7N_5.C_2H_3O_2$ entspricht.

Saures Desoxyguaninpikrat.

$C_5H_7N_5[C_6H_3O(NO_2)_3]_2$.

Das Pikrat fällt sofort als dicker, gelber Niederschlag aus, wenn die Lösung des neutralen Hydrochlorats mit Pikrinsäurelösung versetzt wird, selbst

wenn auf 1 Molekül Hydrochlorat nur 1 Molekül Pikrinsäure angewendet wird. Es wurde zur Analyse aus heissem Wasser umkrystallisiert. Es enthält kein Krystallwasser.

Analyse:

0,1264 g Substanz gaben 28,9 ccm N (19,5°; 744,5 mm)
0,1603 g Substanz gaben 36,4 ccm N (20°; 747 mm)

für $C_{17}H_{13}N_{11}O_{14}$

Berechnet N 25,88 %
Gefunden N 25,86 %; 25,64 %

Das Pikrat löst sich in 200—250 Teilen kochenden Wassers auf und krystallisiert daraus in orangegelben Rhomboëdern, welche jedoch nur zum kleinen Teil wohlausgebildete Flächen zeigen.

III.

2-Aminopurin.

$C_5H_5N_5 + H_2O$.

Das Desoxyguanin wird durch alle Oxydationsmittel leicht angegriffen, so z. B. beim Kochen seiner wässrigen Lösung mit Silbersulfalt oder beim Behandeln der Eisessiglösung seines Acetats mit Bleisuperoxyd[1]); aber diese beiden Methoden haben nur sehr schlechte Ausbeuten an dem gewünschten 2-Aminoprodukt ergeben. Bei der Verwendung von Bleisuperoxyd in der Kälte entstehen amorphe, gelatinöse Produkte, welche die Verarbeitung der Reaktionsmasse ungemein erschweren. Operiert man in

[1]) Vergl. Julius Tafel, die Oxydation des Desoxytheobromins zum 3,7-Dimethyl-2-oxypurin. Berichte 32, 3201 (1899).

gelinder Wärme, so treten diese Substanzen nicht auf, aber die Oxydation verläuft nur zum kleinsten Teil in der gewünschten Richtung.

Die Anwendung der Silbersulfatmethode andererseits scheitert daran, dass sowohl das Desoxyguanin selbst, als das 2-Aminopurin sehr schwerlösliche Silbersulfat-Doppelverbindungen bilden. Das weisse Desoxyguanin-Silbersulfat schwärzt sich beim Kochen mit Wasser sofort, aber vollkommene Oxydation lässt sich doch nur mit einem Ueberschuss von Silbersulfat erzielen, und das dann gebildete Silberdoppelsalz des 2-Aminopurins lässt sich nur schwierig in das reine Purinderivat überführen.

Bessere Resultate habe ich erzielt bei der Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung des Desoxyguaninacetats. Es bildet sich dabei, wenn die Menge der Agentien nach der Gleichung:

$$C_5H_7N_5 + 2\ Br = C_5H_6N_5Br + HBr$$

gewählt wird, ein gelbes, nicht deutlich krystallinisches Produkt, welches sehr wahrscheinlich schon 2-Aminopurinhydrobromat enthält, zum Teil aber wohl auch aus Bromdesoxyguanin besteht[1]). Dasselbe löst sich in heissem Wasser mit gelber Farbe und saurer Reaktion auf. Diese Lösung verbraucht bis zum Eintritt neutraler Reaktion die dem Uebergang von Aminopurinhydrobromat in Aminopurin entsprechende Menge Alkali, und beim Verreiben mit 1 Mol.-Gew. Natron in 10prozentiger Lösung liefert die Masse einen gelblichen Brei, aus dem jedoch nur

---

[1]) Vergl. Julius Tafel, das Bromierungsprodukt des Desoxytheobromins. Berichte 32, 3200 (1899).

unter sehr grossen Verlusten durch wiederholtes Umkrystallisieren reines Aminopurin gewonnen werden kann.

Weit bessere Resultate wurden erzielt, wenn das Bromirungsprodukt in wässriger Lösung zunächst mit Silbersulfat behandelt und das gebildete Sulfat mit Baryt zersetzt wurde. Bei diesem Verfahren zeigte es sich dann, dass neben 2-Aminopurin in geringer Menge eine andere Base mit ausserordentlich schwer löslichem Sulfat gebildet wird, welche nur auf diesem Wege von dem ersteren getrennt werden kann.

Oxydation des Desoxyguanin-Acetats.

4 g des reinen Acetats wurden durch Erwärmen auf dem Wasserbade in 200 g Eisessig gelöst, dann in Eis bis zum teilweisen Erstarren gekühlt und eine Lösung von 3,3 g Brom in 50 g Eisessig auf einmal zugegeben. Dabei verflüssigt sich die Masse sofort, und es fällt ein gelber Niederschlag aus. Das Ganze wurde nun längere Zeit kräftig geschüttelt, wobei die Farbe allmählich heller wurde. Dann wurde filtriert und zuerst mit Eisessig, dann mit Aether gewaschen; das gewonnene Hydrobromat wog 5,7 g.

Zur Umwandlung desselben in das Sulfat wurde seine wässrige Lösung mit einer heiss gesättigten Lösung von Silbersulfat versetzt, bis eben in einer filtrierten Probe kein Brom mehr nachweisbar war. Dazu waren etwa gleiche Teile Silbersulfat notwendig. Das Filtrat vom Bromsilber wurde im Vakuum auf etwa 1/4 seines Volumens abdestilliert. Bei mehr-

stündigem Stehen schied sich dann ein Sulfat in voluminösen, weissen Krystallflocken ab. Seine Menge betrug etwa $^1/_{12}$ des angewandten Hydrobromats. Das Filtrat von diesem schwer löslichen Sulfat [1]) lieferte nach starkem Einengen eine weitere, aus drusenförmig vereinigten Nädelchen bestehende Krystallisation, welche fast reines 2-Aminopurin-Sulfat darstellte.

Zur Ueberführung in die Base wird es am besten in wässriger Lösung mit Barythydrat gekocht, wobei ein auch nur zeitweiliger Ueberschuss des Letzteren sorgfältig vermieden werden muss, weil sich sonst die Lösung alsbald dunkel färbt. Das Filtrat vom schwefelsaurem Baryum wird im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeengt und die beim Erkalten krystallisierende Base aus wenig heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Aus 10 g rohem Bromierungsprodukt wurden so 3,6 g reines 2-Aminopurin gewonnen. Dasselbe hält im Vakuum über Schwefelsäure 1 Molekül Krystallwasser zurück, welches bei 100^0 rasch entweicht. (Adenin krystallisiert wasserfrei oder mit 3 Molekülen Krystallwasser [2])

Analyse:

0,6053 g Substanz (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet) verloren bei 100^0 0,0712 g

---

[1]) Dieses Sulfat ist bromfrei, es löst sich in ungefähr 160 Teilen kochenden Wassers und liefert eine in Wasser ziemlich leicht lösliche Base. Es wurde bisher nicht näher untersucht.

[2]) Vergl. Krüger, Zeitschr. f. physiol. Chem. 16, 164 (1892).

0,1456 g Substanz (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet) gaben: 0,2098 g CO_2, 0,0578 g H_2O.

für $C_5H_5N_5 + H_2O$

	Berechnet:	Gefunden:
H_2O	11,76 %	11,76 %
C	39,21 %	39,29 %
H	4,56 %	4,41 %

0,1822 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben: 0,2949 g CO_2; 0,0608 H_2O

0,0741 g Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 33,9 ccm N (18°, 748 mm).

für $C_5H_5N_5$

	Berechnet:	Gefunden:
C	44,44 %	44,14 %
H	3,70 %	3,71 %
N	51,81 %	52,01 %

Das 2-Aminopurin ist wesentlich leichter löslich in Wasser als das isomere Adenin. Von kochendem Wasser genügen weniger als 3 Teile zur Lösung, während ich an einer kleinen Probe reinen Adenins die Löslichkeit in kochendem Wasser zu etwa 1 : 40 bestimmen konnte. Bei 18° fand ich die Löslichkeit des 2-Aminopurins ungefähr zu 1 : 120, während *Kossel*[1]) die Löslichkeit des Adenins bei Zimmertemperatur 1 : 1086 angiebt. Beim Erkalten der heissen wässrigen Lösung krystallisieren steife Nadeln, welche unter dem Mikroskop als scharf abgeschnittene, dünne Prismen erscheinen. In heissem Alkohol ist das 2-Aminopurin ziemlich schwer, aber doch in

---

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 10, 254 (1886).

merklicher Menge löslich. Aus der stark eingeengten Lösung krystallisiert es dann in kugeligen Krystalldrusen.

Nachstehende Tabelle giebt eine übersichtliche Vergleichung der wichtigsten allgemeinen Eigenschaften des 2-Aminopurins und des mit ihm isomeren Adenins.

Tabelle III.

	Verhalten des	
	2-Aminopurins	Adenins (6-Aminopurins) [1]
Krystallform	Steife Nadeln, die unter dem Mikroskop als scharf abgeschnittene, dünne Prismen erscheinen.	Lange durchsichtige nadelförmige Krystalle, die zuweilen sechsseitige Säulen bilden von 1 mm Breite, $^1/_4$ mm Dicke und über 100 mm Länge. Schon beim Liegen an der Luft wurden die Krystalle undurchsichtig, schneller beim Erwärmen. In zur Lösung ungenügend Wasser gebracht u. langsam erhitzt, sieht man bei 53° plötzlich eine Trübung der Krystalle (charakteristisch)
Krystallwasser	1 Molekül Krystallwasser das bei 100° rasch entweicht.	Wasserfrei oder mit 3 Molekülen Krystallwasser, das bei 110° entweicht.

---

[1]) Kossel, Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. X S. 248; (1886) Bd. XII 241 (1888).

	Verhalten des 2-Aminopurins	Verhalten des Adenins (6-Aminopurins)
Schmelzpunkt	Nicht vorhanden; bei etwa 245° tritt helle Nebelbildung auf, bei etwa 270° zersetzt sich die Substanz ohne zu schmelzen.	Nach Kossel kann das Adenin b. 278° erhitzt werden, ohne zu schmelzen; es tritt nun eine schwache Gelbfärbung ein und zugleich bildet sich ein weisses Sublimat. Emil Fischer[1]) fand für sein synthetisches Adenin zwischen 360 und 365° eine plötzliche Schmelzung und starke Gasentwickelung.
Reaktion	Auf Lakmus neutral oder nur ganz minimal alkalisch.	Neutral.
Löslichkeit a) in kochendem Wasser	In weniger als 3 Teilen.	In etwa 40 Teilen.
b) in kaltem Wasser	In 120 Teilen Wasser von 18°.	In 1086 Teilen Wasser von Zimmertemperatur.
c) in heissem Alkohol	Ziemlich schwer, aber doch in merklicher Menge löslich.	Etwas löslich. (In Äther und Chloroform unlöslich).
d) in Säuren	Löslich unter Bildung von Salzen.	Leicht löslich unter Salzbildung.
e) in Alkalien	Löslich in verdünnten Alkalien und in überschüssigem NH_3 durch CO_2 wieder gefällt.	Leicht löslich; in wässriger Ammoniaklösung leichter als Guanin, doch schwerer löslich als Hypoxanthin.
Trennung.	Mit 10 % Salzsäure und granuliertem Zink im Wasserbade einige Zeit erwärmt, tritt weder in der sauren Flüssigkeit, noch nach dem Uebersättigen mit Alkali u. Schütteln mit Luft eine Färbung ein.	Adenin giebt eine röte, später braunrote Färbung, wie Hypoxanthin u. 2-Oxypurin.

[1]) Emil Fischer; Berichte 30 2241; (1897).

Reaktionen des 2-Aminopurins.

Die wässrige Lösung des reinen 2-Aminopurins reagiert auf Lakmus wie die des Adenins neutral oder wenigstens nur ganz minimal alkalisch; sie liefert mit Pikrinsäure einen anfangs öligen oder amorphen, rasch krystallinisch werdenden Niederschlag (s. unten).

Mit Quecksilberchlorid giebt sie einen voluminösen, flockigen Niederschlag, welcher beim Kochen sich als schwere mikrokystallinische Körnchen absetzt und nur zum kleinsten Teil in Lösung geht. In verdünnter Salzsäure löst er sich leicht auf.

Phosphormolybdänsäure erzeugt eine fein krystallinische, schwach gelbe Fällung, welche sich weder in verdünnter Salpetersäure, noch durch Kochen löst.

Silbernitrat giebt einen gelatinösen, weissen Niederschlag, der sich beim Kochen nicht merklich verändert. Er erscheint auch noch in sehr verdünnter Lösung, ist in Ammoniak unlöslich und fällt daher ebenfalls gelatinös aus, wenn die heisse, ammoniakalische Lösung des 2-Aminopurins mit heisser, ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt wird. In viel starker, heisser Salpetersäure löst sich die Silberverbindung auf und krystallisiert beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen mit wohl ausgebildeten Flächen, welche zumeist als schief abgeschnittene Prismen, zum Teil aber auch plattenförmig ausgebildet sind.

Cadmiumchlorid bildet in der konzentrierten Lösung des 2-Aminopurins einen gelatinösen Nieder-

schlag, der sich aber in sehr viel heissem Wasser auflöst. In der Kälte löst sich der Niederschlag auch auf Zusatz von reichlichen Mengen Wasser nicht auf. Aus einer verdünnten Lösung des Aminopurins wird nur bei Zusatz geringer Mengen Cadmiumchlorids und einigem Stehen der gleiche Niederschlag gefällt. In überschüssigem Ammoniak ist die Cadmiumverbindung löslich.

Kaliumpermanganatlösung wird von der wässrigen Lösung des 2-Aminopurins nicht sofort entfärbt; bei längerem Stehen, rasch beim Erwärmen oder auf Zugabe von Schwefelsäure tritt aber Entfärbung ein.

Wird das 2-Aminopurin mit 10%iger Salzsäure und Zinkgranalien im Wasserbade einige Zeit erwärmt, so tritt weder in der sauren Flüssigkeit, noch nach dem Uebersättigen mit Alkali und Schütteln mit Luft in der alkalischen Lösung eine Färbung ein. (Unterschied von Adenin[1]). Siehe Tabelle III.)

In verdünnten Mineralsäuren ist das 2-Aminopurin unter Bildung von Salzen löslich; es löst sich aber auch in verdünnten Alkalien und in überschüssiger Soda- und Ammoniaklösung auf und wird aus der alkalischen Lösung durch überschüssige Kohlensäure zum Teil wieder ausgefällt.

Salze des 2-Aminopurins.

Das 2-Aminopurinsulfat ist in warmem Wasser sehr leicht und wohl auch in kaltem leichter

[1]) Vgl. Kossel, Ztschr. f. physiolog. Chem. 12, 252 (1888) und E. Fischer; Berichte 30, 2240 (1897).

löslich als das Adeninsulfat. Die Lösung des Sulfats in überschüssiger Schwefelsäure bleibt auch bei längerem Kochen unverändert.

Das 2-Aminopurinnitrat ist in kaltem Wasser oder kalter verdünnter Salpetersäure schwer löslich und krystallisiert aus der warmen Lösung als voluminöse, flockige Krystallmasse, welche unter dem Mikroskop keine charakteristischen Formen zeigt.

2-Aminopurinchloroplatinat. Wird eine konzentrierte heisse Lösung des 2-Aminopurins mit der auf 1 Aequivalent berechneten Menge einer heissen Platinchloridlösung versetzt, so scheidet sich rasch ein amorpher, gelber Niederschlag aus, welcher in heissem Wasser oder heisser verdünnter Salzsäure nur äusserst schwer löslich ist, sich dagegen in überschüssigem Platinchlorid bedeutend leichter löst als in Wasser. Wird die Lösung des Aminopurins mit oder ohne Zusatz von Salzsäure direkt mit überschüssigem Platinchlorid versetzt, so fallen erst bei längerem Stehen wenige Flocken aus.

2-Aminopurinoxalat. Werden aequimolekulare Mengen Base und Oxalsäure in heissem Wasser gelöst; wofür auf 1 g Aminopurin etwa 175 g Wasser nötig sind, so fallen beim Erkalten Krystallkörner mit hübsch ausgebildeten Flächen nieder. Beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser werden manchmal wieder Körner, dann aber auch Nädelchen erhalten.

2-Aminopurinpikrat. Das Salz fällt sofort aus, wenn man die Lösung der Base mit überschüssiger Pikrinsäurelösung versetzt. Es enthält kein Krystall-

wasser. (Adeninpikrat[1]) krystallisiert mit einem Molekül Wasser.)

Analyse:

0,1171 g Substanz gaben 31,6 ccm N (20⁰, 756 mm)
0,1198 g Substanz gaben 0,1594 g CO_2; 0,0299 g H_2O.

für $C_5H_5N_5.C_6H_3O_7N_3$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	36,26 %	36,28 %
H	2,20 %	2,77 %
N	30,77 %	30,71 %

Das Pikrat löst sich in etwa 230 Teilen kochenden Wassers auf und krystallisiert beim Erkalten in wohlausgebildeten gelben Nadeln.

IV.

2-Oxypurin.

$C_5H_4N_4O + H_2O$.

Das 2-Oxypurin, das mit Hypoxanthin und 8-Oxypurin isomer ist, lässt sich am besten, wie wir schon oben gesehen haben, aus dem 2-Aminopurin mittelst salpetriger Säure darstellen nach der Gleichung:

$$C_5H_5N_5 + HNO_2 = C_5H_4N_4O + N_2 + H_2O$$

0,5 g wasserfreies 2-Aminopurin wurden in 10 g 10%iger Salpetersäure warm gelöst und in die auf 40⁰ gekühlte Lösung tropfenweise 0,28 g käufliches Natriumnitrit, in Wasser gelöst, zugesetzt. Jeder Tropfen erzeugt stürmische Gasentwickelung und

[1]) Bruhns, Zeitschr. f. physiol. Chemie 14, 533; (1890).

kräftige Erwärmung. Noch aus der warmen Lösung scheidet sich ein Teil des Oxypurinnitrats in Nadeln ab. Zum Schluss wurde es durch einmaliges Aufkochen wieder in Lösung gebracht und sofort die Lösung gekühlt. Es krystallisierten 0,6 g schwach gelber Krystalle. Sie lösen sich in heissem Wasser klar auf und diese Lösung wurde mit 10 %iger Natronlauge bis zur neutralen Reaktion versetzt, wobei sehr rasch sich 2-Oxypurin krystallinisch abscheidet.

Die Ausbeute an mit kaltem Wasser gewaschenem und im Vakuum getrocknetem Produkt betrug 0,42 g. Zur Analyse wurde es aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert; es zeigt die Zusammensetzung $C_5H_4ON_4 + H_2O$ und hält sein Krystallwasser bei 106° zurück, verliert es aber rasch bei 122°. (Hypoxanthin und 8-Oxypurin krystallisieren ohne Krystallwasser.) (Siehe Tabelle IV).

Analyse:

0,1309 g Substanz gaben: 0,1854 g CO_2, 0,0501 g H_2O
0,1045 g Substanz gaben: 34,3 ccm N (25°, 756 mm)
0,1839 g Substanz verloren bei 122° 0,0213 g

für $C_5H_4ON_4 + H_2O$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	38,95 %	38,62 %
H	3,89 %	4,25 %
N	36,36 %	36,40 %
H_2O	11,68 %	11,58 %

0,1386 g (wasserfreie Substanz gaben: 0,2240 g CO_2; 0,0408 g H_2O

für $C_5H_4ON_4$.

	Berechnet:	Gefunden:
C	44,12 %	44,08 %
H	2,94 %	3,27 %

Eigenschaften des 2-Oxypurins.

Das 2-Oxypurin löst sich in 20 — 24 Teilen kochenden Wassers (Hypoxanthin in 78 Teilen, 8-Oxypurin in 12 Teilen); es kommt bei raschem Abkühlen nicht deutlich krystallinisch, bei langsamen Erkalten aber in hübschen Nädelchen heraus. In heissem Alkohol ist es sehr schwer löslich. Die warme wässrige Lösung reagiert auf Lakmus schwach sauer. Verdünnte Natronlauge nimmt die Substanz leicht auf, und beim Neutralisieren der nicht zu verdünnten Lösung mit Essigsäure fällt nach einiger Zeit wieder krystallisiertes 2-Oxypurin aus. Auch von Natriumkarbonat und von Ammoniak wird das letztere leicht aufgenommen. Die ammoniakalische Lösung liefert beim Wegkochen des Ammoniaks und längerem Stehen in der Kälte büschelförmig vereinigte Nadeln.

Im Gegensatz zum 2-Aminopurin zeigt das 2-Oxypurin nach längerem Erwärmen mit Zink und Salzsäure im Wasserbade, Filtrieren, Uebersättigen mit Alkalien und Schütteln mit Luft eine ähnliche Rotfärbung wie das Adenin und wie sie nach *Kossel*[1]) auch dem Hypoxanthin zukommt.

Ganz analog dem letzteren verhielt sich das 2-Oxypurin gegen Barytwasser. Zunächst löst sich der Körper darin auf; aus der konzentrierten

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. **12**. 252 (1888).

Lösung scheidet sich aber sofort, aus der verdünnten langsam das Baryumsalz in haarförmigen Nädelchen ab, welche in viel heissem Wasser sich lösen und beim Erkalten wieder krystallisieren.

Die wässrige Lösung des 2-Oxypurins liefert mit Silbernitrat einen gelatinösen Niederschlag, der sich auch beim Kochen nicht verändert. Auf Zusatz von Salpetersäure tritt ebenfalls zunächst keine Veränderung ein, aber bei längerem Kochen wird der Niederschlag flockig und besteht dann aus ungemein feinen haarförmigen Nadeln. Wird die Lösung der Base von vornherein mit Salpetersäure versetzt, so treten mit Silbernitrat die gleichen Erscheinungen ein. Der Silberniederschlag ist sowohl in amorphem als in krystallisiertem Zustand in Ammoniak nicht löslich, und er wird auch aus einer ammoniakalischen Lösung der Base durch ammoniakalische Silberlösung gelatinös gefällt.

2-Oxypurinnitrat: Das Salz fällt in steifen, haarförmigen Nadeln aus, wenn man eine wässrige Lösung der Base mit überschüssiger Salpetersäure versetzt.

Zum Schlusse möge eine Tabelle Uebersicht gewähren, über die allgemeinen Eigenschaften der Isomeren: 2-Oxy-Purin, 6-Oxy-Purin oder Hypoxanthin und 8-Oxy-Purin.

Tabelle IV.

Verhalten von

	2-Oxy-Purin	6-Oxy-Purin oder[1]) Hypoxanthin	8-Oxy-Purin.[2])
Krystallform	Hübsche Nädelchen	Weisse Flocken, die unter dem Mikroskop als feine Krystallnadeln sich darstellen.	Farblose, äusserst feine, biegsame Nädelchen.
Krystallwasser.	Ein Krystallwasser, das es bei 122° rasch verliert.	Ohne.	Ohne.
Löslichkeit. a) in kochendem Wasser	In 20—24 Teilen.	In 78 Teilen.	In 12 Teilen
b) in kaltem Wasser	Schwer löslich.	In 300 Teilen.	Verhältnismässig leicht löslich.
c) in heissem Alkohol	Sehr schwer löslich.	In 900 Teilen.	Erheblich schwerer löslich als in heissem Wasser.
d) in Alkalien	Leicht löslich.	Leicht löslich.	Leicht löslich.
e) in Ammoniak.	Von NH_3 leicht aufgenommen, die ammoniakalische Lösung liefert nach dem Wegkochen des Ammoniaks und Erkalten büschelförmig vereinigte Nadeln.	Leicht löslich.	In überschüssigem Ammoniak löslich, beim Kochen wird aber die Ammoniumverbindung zersetzt.
Reaktion in wässriger Lösung.	Die warme wässrige Lösung reagiert auf Lakmus schwach sauer.	Reagiert neutral.	Die heisse wässrige Lösung reagiert auf Lakmuspapier sauer und zerlegt langsam Calciumcarbonat.

[1]) Strecker, Annalen 108, 131.

[2]) Emil Fischer und Lorenz Ach Berichte 30, 2213 (1897).

	2-Oxy-Purin	6-Oxy-Purin oder[1]) Hypoxanthin	8-Oxy-Purin[2])
Salze.	Das Nitrat bildet steife, haarförmige Nadeln; das Baryumsalz haarförmige Nädelchen.	Das Nitrat bildet grosse Krystalle in der Form des essigsauren Natrons, die auf Zusatz v. Wasser sofort undurchsichtig werden. Das Hydrochlorat bildet farblose perlmutterglänzende Krystalltafeln.	Beständige, meist leicht lösliche Salze; das Nitrat ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und bildet spiess- und vielfach büschelförmige verwachsene Krystalle.
Verhalten gegen Silbernitrat.	Siehe oben. (S. 47.)	Eine wässrige Lösung des Hypoxantins giebt mit Silbernitrat einen flockigen Niederschlag, der auf Zusatz von Salpetersäure in der Kälte nicht verschwindet; zur vollständigen Lösung desselben muss man viel Salpetersäure zusetzen und zum Kochen erhitzen. Beim Erkalten scheiden sich farblose kleine Krystallschuppen von salpetersaurem Silberoxyd-Hypoxanthin aus, die unter dem Mikroskop als einzelne nicht verwirrte, feine Nadeln erscheinen.	Silbernitrat erzeugt in der wässrigen Lösung der Base einen amorphen Niederschlag, welcher sich in warmer verdünnter Salpetersäure löst, woraus dann beim Abkühlen feine, meist sternförmig verwachsene Nädelchen krystallisieren.

[1]) Strecker, Annalen 108, 131.
[2]) Emil Fischer und Lorenz Ach Berichte 30, 2213 (1897).

Lebenslauf.

Ich, Benno Ach, Sohn des verstorbenen prakt. Arztes Dr. Jos. Mich. Ach und seiner Ehefrau Margarethe, geb. Burger, bin geboren am 16. Juni 1873 zu Ermershausen (Unterfranken) und gehöre der katholischen Konfession an.

Vom Jahre 1883 bis zum Jahre 1889 besuchte ich die ersten 6 Klassen des kgl. alten Gymnasiums zu Würzburg, um mich dann der Pharmacie zu widmen.

Am 22. September 1892 bestand ich die Apothekergehülfenprüfung, und war dann in Bex-les-bains, Montreux und Baden-Baden in Kondition.

Im Oktober 1895 bezog ich die Universität Würzburg und bestand nach viersemestrigem Studium im November 1897 die pharmazeutische Staatsprüfung. Vom 1. Dezember 1897 bis 30. November 1898 diente ich als einjährig-freiwilliger Apotheker im Garnisonlazareth Würzburg. Schon während dieser Zeit und im besonderen in den folgenden Semestern widmete ich mich dem Studium der Chemie. Am 28. Januar 1899 bestand ich die Verbandsprüfung und begann dann Ende Februar unter Leitung des Herrn Professor Dr. *J. Tafel* meine Dissertation.

Dieselbe wurde nach 3 semestrigem, regem Arbeiten Ende Juli 1900 abgeschlossen.

Der Doktorarbeit sofort die mündliche Prüfung folgen zu lassen, hinderte mich ein schweres Nervenleiden, das mich vom 17. August 1900 mit kurzer Unterbrechung bis jetzt, das ist bis zum Jahre 1904, dem Studium entzog.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen der Herren Professoren
Dr. *Hantzsch*, Dr. *Kraus*, Dr. *Medicus*, Dr. *v. Röntgen*, Dr. *v. Sachs*, Dr. *Tafel*, Dr. *Wien* und Dr. *W. Wislicenus*
und der Herren Privatdozenten
Dr. *Ley* und Dr. *Reitzenstein*
sowie die Praktika der Herren Professoren
Dr. *Hantzsch*, Dr. *Medicus*, Dr. *v. Röntgen*, Dr. *Tafel* und Dr. *Wislicenus*.

Allen meinen sehr verehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.